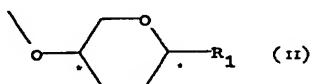


95-044859/07 A41 E13 G08 L03 BADI 93.05.19  
 BASF AG \*EP 630892-A1  
 94.03.12 94DE-4408414(+93DE-4316826) (24.12.28) C07D 309/10,  
 C09K 19/34, 19/58  
 New chiral 2-substd. 5-pyranyl-oxy and dihydro-5-pyranyl-oxy  
 cpds. - useful in prepn. of polymeric chiral cpds. and chiral oligo-  
 mesogen cpds. and as dopant for liquid crystal medium (Ger)  
 C95-020205 R(AT BE CH DE FR GB IT LI NL)  
 Addnl. Data: DELAVIER P, SIEMENSMEYER K, VILL V, HARTWIG A,  
 GESEKUS G, TUNGER H  
 94.05.13 94EP-107420, 94.03.12 94DE-4408413

New cpds. (I) contain chiral gps. of formula (II):



B = a single or double bond;  
 R' = 1-30C alkyl, opt. substd. by F, Cl, Br, CN or OH and opt. with  
 O, S, NH, NMe, COO or OCO in the chain; phenyl, opt. substd. by F,

A(9-A2A, 12-L2B) E(7-A2H, 12-L2B) G(4-B, 6-F6)  
 L(3-D1D1)

Cl, Br, CN, 1-20C alkyl, 1-20C alkoxy or 1-20C alkoxy carbonyl; F;  
 Cl; or CN.

#### MORE SPECIFICALLY

(I) are of formula (IA):



X = a polymerisable go., H or OH;  
 Y = a direct bond, O, OCO, COO or S;  
 A = a spacer;  
 M = a mesogenic gp.

#### USE

(IA; X = a polymerisable gp.) are used for preparing. polymeric  
 chiral cpds.; (IA; X = H or vinyl) for preparing. chiral oligomesogens;

| EP 630892-A+

and (I) as dopants for liquid crystalline (LC) media; and LC media  
 contg. (I) are used in display technology, optical, electronic and opto-  
 electronic storage media, electronic data processing and duplicating or  
 electrophotography and in light-reflecting films (all claimed).

#### ADVANTAGE

(I) cause min. harm to the LC properties of LC materials, induce  
 high spontaneous polarisation and can be synthesised.

#### PREPARATION (disclosed)

(I) can be prep'd. by well-known methods, as described e.g. in  
 DE-A-3917386 or Mol. Crystal. Liq. Crystal., 191, 231 (1991).

#### EXAMPLE

130 ml HBr/glacial acetic acid (33%) were dripped into a soln. of  
 60 g (188 mmole) D-xylose tetraacetate in 22 ml acetic anhydride and  
 22 ml acetic acid at 0°C. The mixt. was stirred 2 hrs. at room temp.  
 The crude acetobromoxylose soln. was reduced (Zn + Na  
 acetate.3H<sub>2</sub>O in aq. acetic acid/acetone; under 10°C) and worked up  
 to give 21 g (60% of the theory) of 3,4-di-O-acetyl-D-xyal (III),  
 (alpha)<sup>20</sup>D = -87.7 (c = 1, CHCl<sub>3</sub>), m.pt. = 37°C. 200 mg (III) and  
 100 mg trimethylsilyl cyanide in 10 ml abs. acetonitrile were treated  
 with 1 drop of BF<sub>3</sub> etherate.

The soln. was neutralised after 10 min. and worked up, giving  
 120 mg (2S,5S)-5-hydroxy-2-cyano-2H-5,6-dihydropyran (IV),  
 (alpha)<sup>20</sup>D = +271.0 (c = 1, CHCl<sub>3</sub>). A soln. of 20 mg (IV) and 12  
 mg 4-dimethylaminopyridine in 5 times the wt. of abs. pyridine was  
 added to a soln. of 25 mg 4'-butoxyphenylcarbonyl chloride in abs.  
 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The mixt. was stirred overnight at room temp. and 1/2 hr. at  
 0°C, then worked up, giving 19.2 mg (2S,5S)-5-(4'-butoxyphenyl)-  
 carboxyl-2-cyano-2H-5,8-dihydropyran (IA; X-Y-A-M = 4'-  
 butoxybenzoyl; B = a double bond; R' = CN), (alpha)<sup>20</sup>D = +125.7  
 (c = 1, CHCl<sub>3</sub>), m.pt. = 91.7°C.(RP)  
 (18pp0016DwgNo.0/0)  
 SR:01Jnl Ref EP405983 EP548947 JP62226974 WO9313093

| EP 630892-A



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 630 892 A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 94107420.5

㉑ Int. Cl. 5: C07D 309/10, C09K 19/34,  
C09K 19/58

㉒ Anmeldetag: 13.05.94

㉓ Priorität: 19.05.93 DE 4316826  
12.03.94 DE 4408414  
12.03.94 DE 4408413

㉔ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.12.94 Patentblatt 94/52

㉕ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

㉖ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Straße 38  
D-67063 Ludwigshafen (DE)

㉗ Erfinder: Delavier, Paul, Dr.  
Mundenheimer Straße 148  
D-67061 Ludwigshafen (DE)  
Erfinder: Siemensmeyer, Karl, Dr.  
Erlach-Heckel-Straße 1  
D-67227 Frankenthal (DE)  
Erfinder: VIII, Volkmar, Dr.  
Schopstrasse 22  
D-20255 Hamburg (DE)  
Erfinder: Hartwig, Angela  
Kurt-Fischer-Straße 1  
D-22926 Ahrensburg (DE)  
Erfinder: Gesekus, Gunnar  
Horner Landstraße 344  
D-22111 Hamburg (DE)  
Erfinder: Tunger, Hanns-Walter  
Winterhuder Weg 21  
D-22085 Hamburg (DE)

㉘ Chirale Verbindungen.

㉙ Die Erfindung betrifft Verbindungen enthaltend chirale Reste der allgemeinen Formel I



EP 0 630 892 A1

in der B eine Einfach- oder Doppelbindung und R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), COO oder OCO unterbrochenes C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxykarbonyl substituiertes Phenyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Cyan sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Verwendung in flüssigkristallinen Medien in der Displaytechnologie, in optischen, elektronischen sowie opto-elektronischen Speichermedien, der elektronischen Datenverarbeitung und Vervielfältigung oder der Elektrophotografie sowie in Licht reflektierenden Schichten.

Chirale, smektisch flüssigkristalline Materialien, die beim Abkühlen aus der flüssigkristallinen Phase glasartig unter Ausbildung einer Schichtstruktur erstarren, werden bekanntermaßen auf elektrooptischem Gebiet für viele Zwecke eingesetzt. Zu nennen sind hier beispielsweise optische Speichersysteme (DE-A-38 27 603 und DE-A-39 17 196), die Elektrophotografie (DE-A-39 30 667), flüssigkristalline Anzeigeelemente wie Displays (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 114, 151 (1990)) sowie bei gleichzeitig vorliegendem ferroelektrischem Verhalten elektrische Speichersysteme (Ferroelectrics, 104, 241(1990)).

In der Schichtstruktur ferroelektrischer  $S_c^*$ -Phasen sind die Moleküllängssachsen innerhalb der einzelnen Schicht gegenüber der Schichtnormalen  $z$  geneigt. Die Richtung dieser Neigung wird durch den Direktor  $n$  angegeben, der Winkel zwischen  $z$  und  $n$  ist der sogenannte Tiltwinkel  $\theta$ .  $S_c^*$ -Phasen weisen zwei stabile Zustände mit unterschiedlicher Richtung von  $n$  auf, zwischen denen durch Anlegen eines elektrischen Feldes geschaltet werden kann (elektrooptischer Effekt).

$S_c^*$ -Phasen treten bei niedermolekularen, flüssigkristallinen Materialien, bei Oligomesogenen und bei polymer ferroelektrischen Materialien auf, wobei die wesentlichen Eigenschaften der  $S_c^*$ -Phasen übereinstimmen.

Die bislang hergestellten flüssigkristallinen Materialien weisen jedoch Nachteile auf, zum Beispiel geringe spontane Polarisation, geringe Phasenbreite, kein stabiles, getilte smektisches Glas bei Raumtemperatur oder zu langsames Schalten.

Das Auftreten der flüssigkristallinen  $S_c^*$ -Phase wird durch alle Gruppen des Moleküls, d.h. Spacer A, mesogene Gruppe M und die chirale Gruppe in erheblichem Ausmaß beeinflußt, sodaß kleinste Änderungen der molekularen Struktur  $S_c^*$ -Phasen induzieren oder auch zum Verschwinden bringen können.

Speziell die chirale Gruppe ist durch ihre Struktur und spezielle Funktion für das Zustandekommen einer spontanen Polarisation von entscheidender Bedeutung.

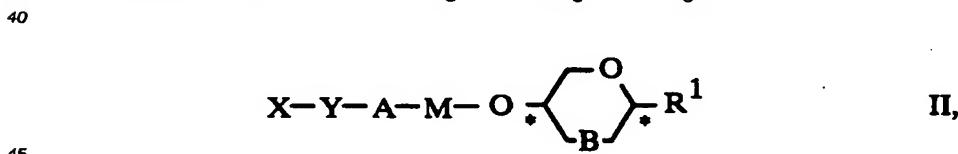
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, chirale Gruppen für flüssigkristalline Materialien zu suchen, die die flüssigkristallinen Eigenschaften möglichst wenig stören, gleichzeitig hohe spontane Polarisationen induzieren und synthetisch verfügbar sind.

Die Erfindung betrifft daher Verbindungen enthaltend chirale Reste der allgemeinen Formel I



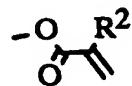
in der B eine Einfach- oder Doppelbindung und R¹ gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), COO oder OCO unterbrochenes C<sub>1</sub>-bis C<sub>30</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl substituiertes Phenyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Cyan ist und deren Verwendung.

40 Insbesondere betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der  
 50      B     eine Einfach- oder Doppelbindung,  
 X     eine polymerisierbare Gruppe oder Wasserstoff oder Hydroxy,  
 Y     eine direkte Bindung oder O, OCO, COO oder S,  
 A     ein Spacer und  
 M     eine mesogene Gruppe sind und  
 R¹    die angegebene Bedeutung hat.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung von Polymeren und Oligomesogenen aus den Monomeren der allgemeinen Formel I, wenn X



5

oder Hydroxy ist, wobei  $R^2$  Methyl, Chlor, Brom, CN oder vorzugsweise Wasserstoff bedeutet, sowie deren Verwendung zum Aufbau von Aufzeichnungsschichten für laseroptische und elektrische Aufzeichnungselemente, in der Elektrophotografie, zur Erzeugung latenter Ladungsbilder, zum Aufbau oder als Bestandteil von flüssigkristallinen Anzeigeelementen sowie als farbige Reflektoren.

10 Die in den erfahrungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Reste der Formel

X - Y - A - M -

in der X, Y, A und M die oben angegebene Bedeutung haben, sind aus der Literatur, z.B. DE-A-39 17 196, bekannt.

15 Bei dem Molekülteil X handelt es sich bei niedermolekularen ferroelektrischen Materialien vorzugsweise um Wasserstoff. Zur Herstellung von Oligomesogenen, flüssigkristallinen Polyacrylaten oder Polysiloxanen im Sinne einer polymeranalogen Umsetzung ist X vorzugsweise eine Hydroxy- oder eine Vinylgruppe. Zur Herstellung von radikalisch oder anionisch zu polymerisierenden Verbindungen wird für X ein in  $\alpha$ -Position gegebenenfalls durch Cl, Br, CN oder Methyl substituierter Acrylsäurerest bevorzugt.

20 Bei dem Molekülteil A handelt es sich vorzugsweise um einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyrest, bei dem gegebenenfalls jedes dritte C-Atom durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), OCO oder COO ersetzt sein kann.

Der mesogene Molekülteil M besteht aus einem aromatischen oder aliphatischen Ringsystem der allgemeinen Formel III

- Y<sup>1</sup> -(B<sup>1</sup> -Y<sup>1</sup>)<sub>n</sub>- III

in dem die Reste

30 Y<sup>1</sup> unabhängig voneinander eine Einfachbindung, O, COO, OCO, CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>, CH = N oder N = CH,  
B<sup>1</sup> unabhängig voneinander p-Phenylen, Biphen-4,4'-ylen, 1,3,4-Thiadiazolylen-2,5, Pyrimidylen-2,5  
oder Naphth-2,6-ylen und

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 bedeuten.

Beispiele für besonders bevorzugte Reste der Formel III sind:

35

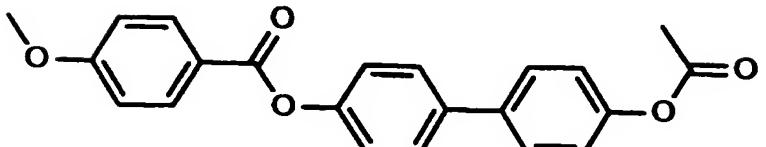
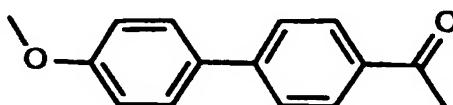
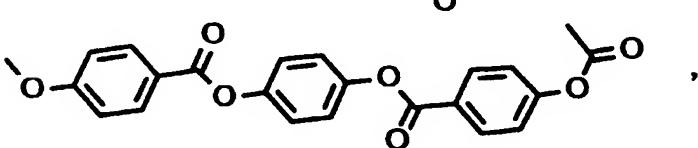
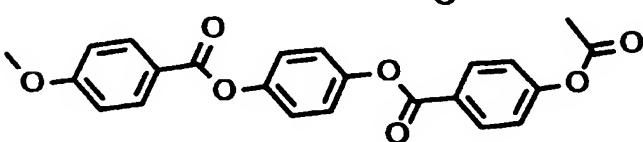
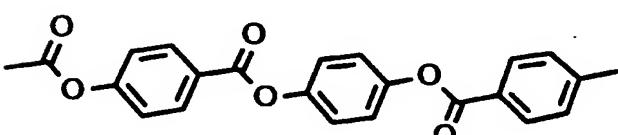
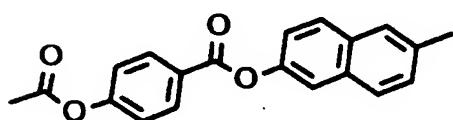
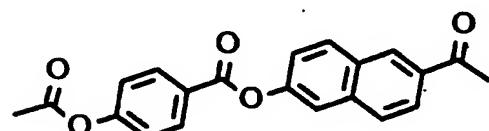
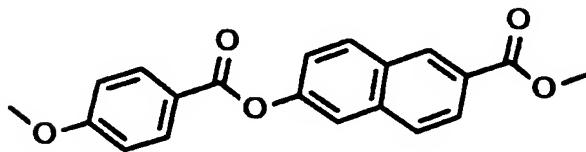
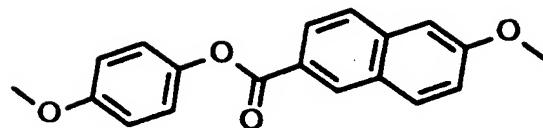
40

45

50

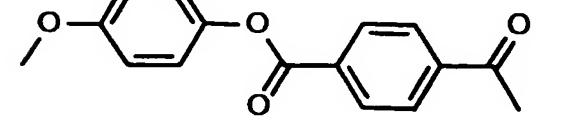
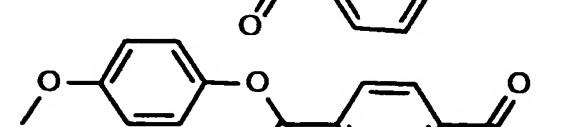
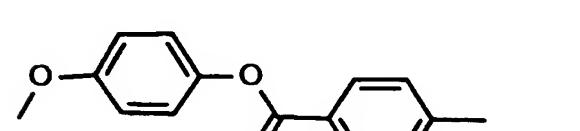
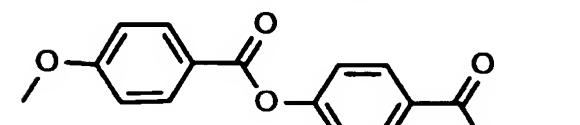
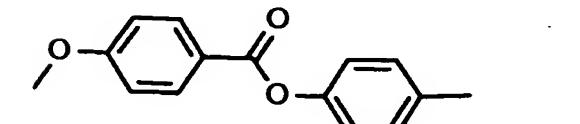
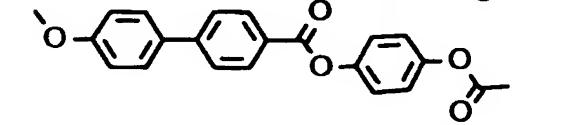
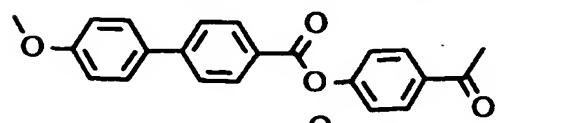
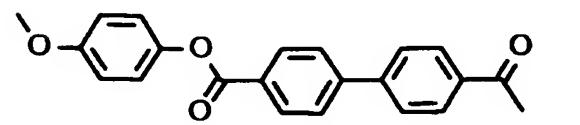
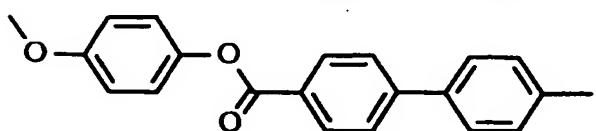
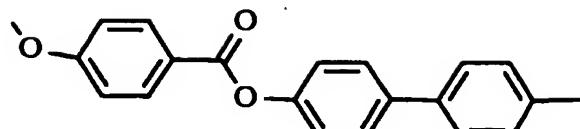
55

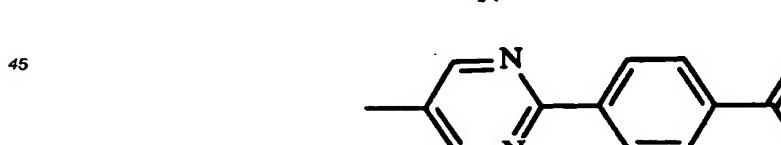
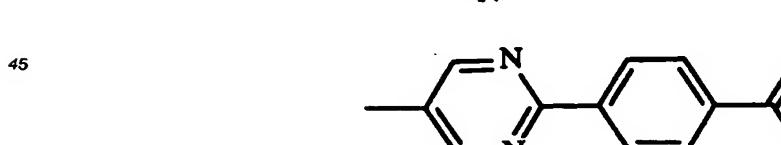
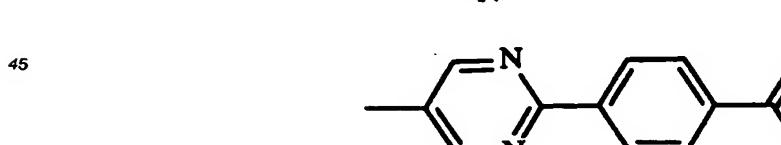
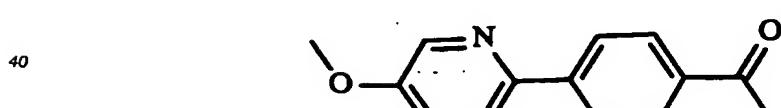
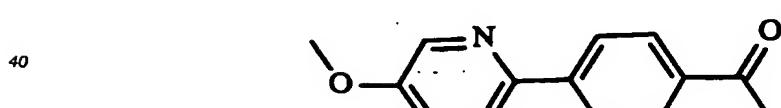
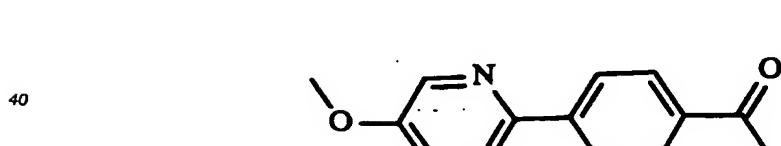
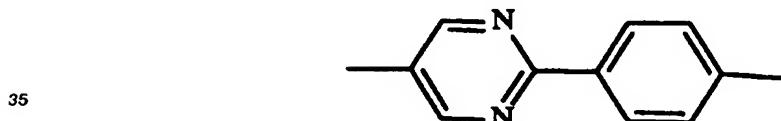
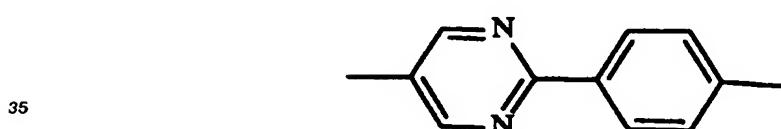
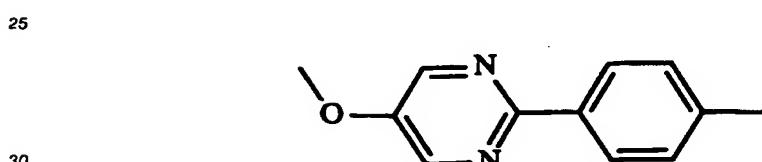
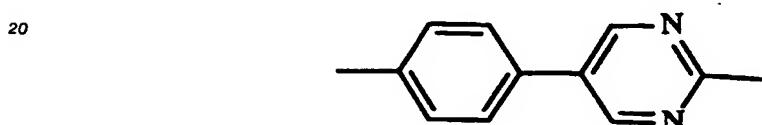
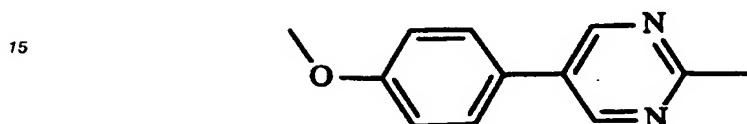
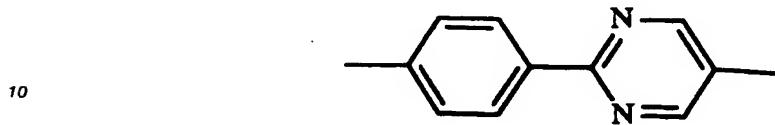
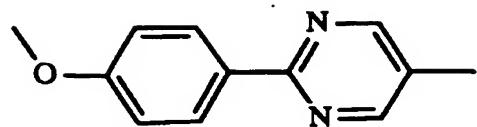
EP 0 630 892 A1



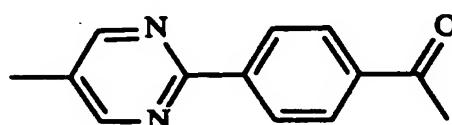
50

55



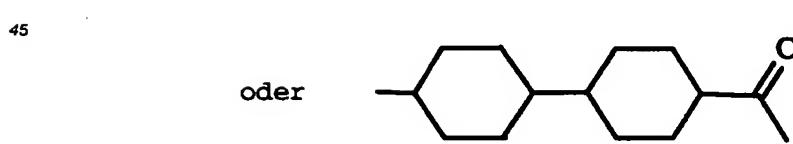
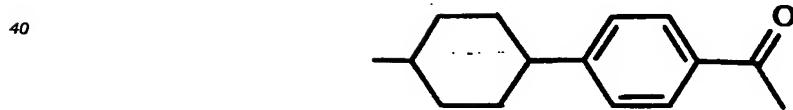
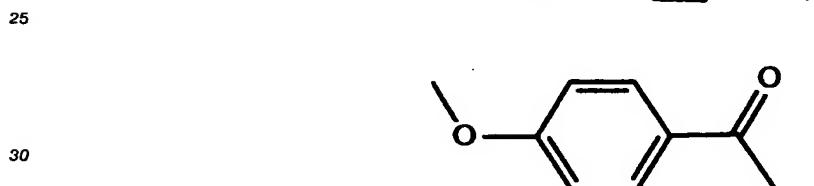
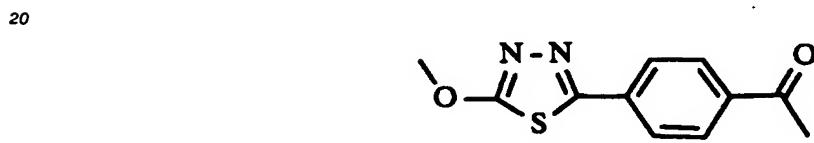
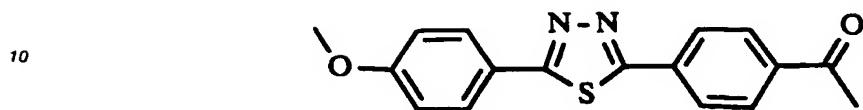
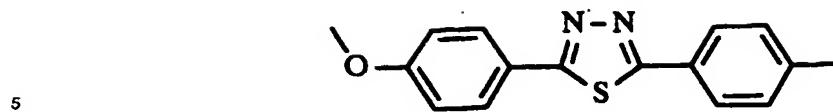


45

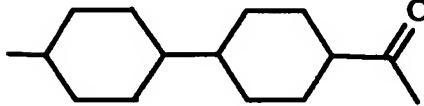


50

55



oder

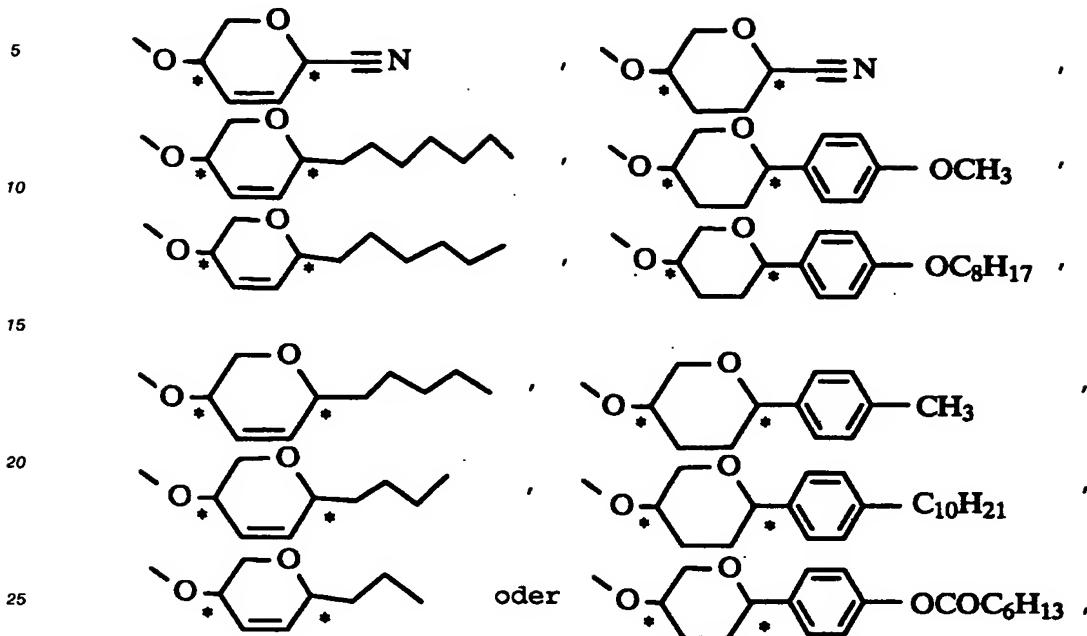


50

Beispiele für den Rest der Formel



sind folgende Gruppen:



sowie die gleichen Reste mit einer Einfachbindung anstelle der Doppelbindung.

30 Die Herstellung der erfundungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich bekannten Methoden (s. z.B. DE-A-39 17 186 oder Mol. Cryst. Liq. Cryst: 191, 231 (1991)), im folgenden sei sie anhand eines verallgemeinerungsfähigen Beispiels erläutert.

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden mit einem Leitz Polarisationsmikroskop (Ortholux II pol) in Verbindung mit einem Mettler Mikroskopheiztisch (Mettler FP 800/84) bestimmt.

**35 Folgende Abkürzungen werden für die verschiedenen Phasen verwendet:**

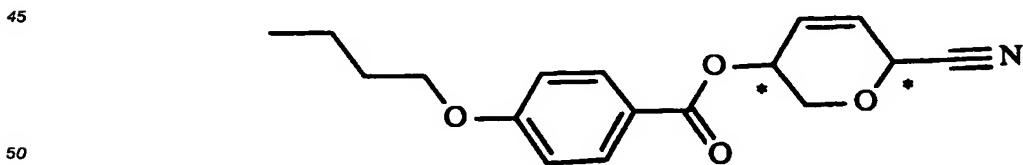
$K, K_1, K_2$ : unterschiedliche kristalline Phasen

## I: Isotrope Phase

ch: cholesterische Phase

## 40 Beispiel 1

### Herstellung von (2S,5S)-5-(4'-Butoxyphenyl)-carboxyl-2-cyano-2H-5,6-dihdropyran



a) Herstellung von 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal

55 60 g (188 mmol) D-Xylosetetraacetat werden in 22ml Essigsäureanhydrid und 22 ml Essigsäure gelöst. Nach dem Abkühlen auf 0 °C gibt man tropfenweise 130 ml Bromwasserstoff/Eisessig (33%ig) hinzu und lässt bei Raumtemperatur 2 h röhren. Die rohe Acetobromxylose-Lösung wird im Laufe von 30 min bei 0 °C zu einer Reduktionsmischung aus 90 g Natriumacetat-Trihydrat, 150 ml Wasser, 150 ml Essigsäure,

EP 0 630 892 A1

300 ml Aceton und 250g Zink zugetropft. Die Temperatur sollte dabei unter 10 °C gehalten werden. Nach einer Reaktionszeit von 180 min ist die Reaktion beendet. Nachdem man das Zink abfiltriert hat, wäscht man den Filterrückstand mit einem Essigsäure/Wasser-Gemisch (1:1). Das entstandene 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal wird aus dem Filtrat durch dreimaliges Ausschütteln mit Chloroform extrahiert und der Extrakt dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatografisch (Kieselgel 60, Petrolether/Diethylether 3/1).

5 Ausbeute: 21 g (= 60% d. Theorie)

$[\alpha]^{20}_D = -87.8$  (c = 1, Chloroform)

Schmelzpunkt: 37 °C

10 b) Herstellung von (2S,5S)-5-Hydroxy-2-cyano-2H-5,6-dihdropyran

200 mg 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal und 100 mg Trimethylsilylcyanid in 10 ml absolutem Acetonitril werden mit 1 Tropfen Bortrifluoridetherat versetzt. Nach 10 min wird die Lösung mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, das Lösungsmittel abgedampft und die Substanz säulenchromatografisch (Essigester/Toluol = 1/4) gereinigt.

15 Anschließend wird die Substanz in methanolischer Ammoniaklösung aufgenommen und über Nacht stehengelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft.

Ausbeute: 120 mg

$[\alpha]^{20}_D = +271.0$  (c = 1, Chloroform)

c) Herstellung von (2S,5S)-5-(4'-Butoxyphenyl)-carboxyl-2-cyano-2H-5,6-dihdropyran

20 30 mg 4'-Butyloxyphenylcarbonsäure werden in der fünffachen Menge Thionylchlorid gelöst und mit einem Tropfen Dimethylformamid versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wird noch für 10 min auf 40 °C erwärmt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Das Säurechlorid wird mehrere Stunden unter Ölumpenvakuum getrocknet.

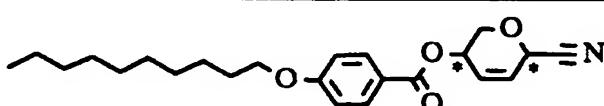
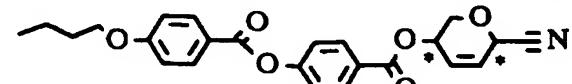
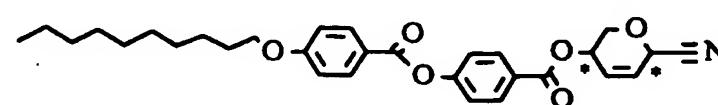
25 20 mg (2S,5S)-5-Hydroxy-2-cyano-2H-5,6-dihdropyran und 12 mg 4-Dimethylaminopyridin werden in der fünffachen Gewichtsmenge absolutem Pyridin gelöst und zu einer Lösung von 25 mg des Säurechlorides in absolutem Dichlormethan gegeben. Die Mischung röhrt über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend eine halbe Stunde bei 40 °C. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, dreimal in Toluol aufgenommen und wieder zur Trockne eingedampft. Die Reinigung erfolgt säulenchromatografisch mit Dichlormethan als Laufmittel.

30 Ausbeute: 19.2 mg

$[\alpha]^{20}_D = +125.7$  (c = 1, Chloroform)

Schmelzpunkt: 91.7 °C

Analog Beispiel 1 wurden die Verbindungen der Beispiele 2 bis 9 hergestellt:

Beispiel	Struktur	Phasenverhalten
40 1.		K <sub>1</sub> 65 K <sub>2</sub> 80 I
45 2.		K <sub>1</sub> 132 I
50 3.		K <sub>1</sub> 101 K <sub>2</sub> 75 I

Bei- spiel	Struktur	Phasen- verhalten
5 4.		K 122.5 I
10 5.		K 124.7 I
15 6.		K 136.6 I
20 7.		K 138.6 I
25 8.		K 82 S <sub>a</sub> 69.5 CH 74.4 I

30

## Beispiel 10

## a) Darstellung der C-Glycoside

Zu einer Lösung von 2 g (10 mmol) Diacetylxylal in 20 ml Dichlorethan werden bei Raumtemperatur 10 mmol des nucleophilen Reagens (Trimethylsilylpropin) gegeben. Nach 5 min Rühren werden 0,1 ml Zinn-tetrachlorid langsam dazugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 120 min gibt man 300 mg Kaliumcarbonat hinzu und röhrt weitere 30 min. Nach Filtration wird zur Trockene eingetrocknet und das entstandene Produkt säulenchromatographisch (Petrolether/Essigester, 4:1) aufgetrennt.

A-O-Acetyl-1-propinyl-2,3-didesoxy-β-D-glyceropento-2-enopyranosid

Ausbeute: 1,45 g (80 %), gelber Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = +237,3$  (c = 1, Chloroform) <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5,8 ppm (dd, 1H, H-2), 5,73 (m, 1H, H-3), 4,83 (m, 1H, H-4), 4,74 (m, 1H, H-1), 3,95 (dd, 1H, H-5eq), 3,67 (td, 1H, H-5ax), 2,10 (s, 3H, Acyl-CH<sub>3</sub>), 1,88 (s, 3H, H-CH<sub>3</sub>) J<sub>1,2</sub> = 3,0, J<sub>2,3</sub> = 10,2, J<sub>3,4</sub> = 5,1 J<sub>4,5eq</sub> = 3,1, J<sub>4,5ax</sub> = 2,0, J<sub>5ax,5eq</sub> = 12,8 Hz

45



50

## b) Analog Beispiel 10a) wurde hergestellt:

4-O-Acetyl-1-pentinyl-2,3-dodesoxy-β-D-glyceropento-2-enopyranosid

Ausbeute: 1,9 g (91 %), gelber Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = +253,2$  (c = 1, Chloroform) <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5,82 ppm (dd, 1H, H-2), 5,74 (m, 1H, H-3), 4,85 (m, 1H, H-4), 4,76 (m, 1H, H-1), 4,02 (dd, 1H, H-5eq), 3,69 (td, 1H, H-5ax), 2,03 (dt, 2H, H-CH<sub>2</sub>), 1,90 (s, 3H, Acyl-CH<sub>3</sub>), 1,37 (m, 2H, H-CH<sub>2</sub>), 0,81 (s, 3H, H-CH<sub>3</sub>) J<sub>1,2</sub> = 3,0, J<sub>2,3</sub> = 10,0, J<sub>3,4</sub> = 5,0 J<sub>4,5eq</sub> = 3,0, J<sub>5ax,5eq</sub> = 12,8 J<sub>CH2CH3</sub> = 7,1 Hz

EP 0 630 892 A1



5

c) Analog Beispiel 10a) wurde hergestellt:

4-Acetyl-1-hexinyl-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-glyceropento-2-enopyranosid

Ausbeute: 1,75 g (79 %), gelber Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = +168,3$  (c = 1, Chloroform)

$\delta = 5,82$  ppm (dd, 1H, H-2), 5,74 (m, 1H, H-3), 4,83 (m, 1H, H-a), 4,00 (dd, 1H, H-5eq), 3,68 (td, 1H, H-5ax), 2,01 (dt, 2H, H-CH<sub>2</sub>), 1,90 (s, 3H, Acyl-CH<sub>3</sub>), 1,36 (m, 2H, H-CH<sub>2</sub>), 1,25 (m, 2H, H-CH<sub>2</sub>), 0,80 (s, 3H, H-CH<sub>3</sub>)

$J_{1,2} = 3,5, J_{2,3} = 10,0, J_{3,4} = 5,0, J_{4,5eq} = 3,0, J_{5ax,5eq} = 13,0, J_{CH_2,CH_3} = 7,1$  Hz

10

15



20

Beispiel 11

a) Hydrierung des Produktes aus Beispiel 10a):

500 mg (3 mmol) werden in 50 ml Essigester/Ethanol (3:1) gelöst und mit Palladium/Kohle (10 %ig) als Katalysator unter Normaldruck hydriert. Nach 6 h ist die Reaktion beendet. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird im Vakuum eingeengt. Das entstandene Produkt wird säulenchromatographisch (Petrolether/Essigester, 4:1) aufgetrennt.

4-O-Acetyl-1-propenyl-2,3,5-tridesoxy- $\beta$ -D-glyceropentopyranosid

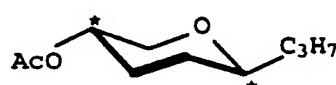
Ausbeute: 378 mg (78 %), gelber Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = +64,6$  (c = 1, Chloroform) <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta = 4,38$  ppm (m, 1H, H-4), 4,08 (ddd, 1H, H-a), 3,82 (t, 2H, H-5<sub>ax</sub>,5<sub>eq</sub>), 2,29 (m, 1H-H-2<sub>eq</sub>), 2,10 (s, 3H, Acyl-CH<sub>3</sub>), 1,89 (m, 1H, H-3<sub>eq</sub>), 1,54-1,44 (m, 6H, H-2<sub>ax</sub>,3<sub>ax</sub>, dCH<sub>2</sub>, bCH<sub>2</sub>), 0,91 (s, 3H, H-CH<sub>3</sub>)

$J_{1,2ax} = 10,51, J_{1,2eq} = 5,0, J_{5ax,5eq} = 10,1, J_{2eq,3eq} \sim 0, J_{2eq,2ax+2eq,3ax} = 13,0, J_{4,3eq} = 5,1, J_{4,5ax} = 10,5, J_{4,5eq} = 5,0, J_{CH_2,CH_3} = 6,6$  Hz.

25

35



40

b) Analog Beispiel 11a) wurde das Produkt von Beispiel 10b) hydriert:

Das NMR-Spektrum entspricht dem des Produktes aus Beispiel 4 mit den in Bereich 1,54-1,44 ppm auftretenden NMR-Signalen für die zusätzlichen -CH<sub>2</sub>-Gruppen.

Ausbeute: 75 %

45



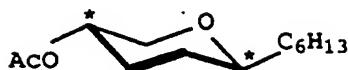
50

c) Hydrierung des Produktes aus Beispiel 10c) analog Beispiel 11a):

Das NMR-Spektrum entspricht dem des Produktes aus Beispiel 4 mit den in Bereich 1,54-1,44 ppm auftretenden NMR-Signalen für die zusätzlichen -CH<sub>2</sub>-Gruppen.

Ausbeute: 68 %

55



5

## Beispiel 12

a) Herstellung von 4-Hydroxyl-1-propanyl-2,3,5-tridesoxy- $\beta$ -D-glyceropento-pyranosid:

10 1 mmol des Esters 4,5 oder 6 wird in 5 ml absolutem Methanol gelöst und bis zur basischen Reaktion mit 0,1 N methanolischer Natriummethanolat-Lösung tropfenweise versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Kohlendioxid (fest) neutralisiert und abfiltriert. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Chlorophorm/Methanol 9:1). Auf eine Reinigung der Produkte wurde verzichtet.

15 Ausbeute: 95 %



20

b) Herstellung von 4-Hydroxyl-1-pentanyl-2,3,5-tridesoxy- $\beta$ -D-glyceropento-pyranosid

Analog Beispiel 12a) wurde 4-Hydroxyl-1-pentanyl-2,3,5-tridesoxy- $\beta$ -D-glyceropento-pyranosid ausgehend von Beispiel 11b) hergestellt.

25 Ausbeute: 94 %



30

c) Herstellung von 4-Hydroxyl-1-hexanyl-2,3,5-tridesoxy- $\beta$ -D-glyceropento-pyranosid

Analog Beispiel 12a) wurde 4-Hydroxyl-1-hexanyl-2,3,5-tridesoxy- $\beta$ -D-glyceropento-pyranosid ausgehend von Beispiel 11c) hergestellt.

35 Ausbeute: 96 %



40

## Beispiel 13

45 Synthese der Verbindung  $C_{12}H_{15}O \cdot Ph \cdot Ph \cdot CO_2 \cdot THP \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$ 

Ein Äquivalent 4-Dodecyloxy-4'-carboxy-biphenyl wird mit der fünffachen Gewichtsmenge Thionylchlorid und einem Tropfen Dimethylformamid versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wird noch für 10 min auf 40 °C erwärmt und dann eingedampft. Das 50 Säurechlorid wird mehrere Stunden am Ölumpenvakuum getrocknet. Das Säurechlorid, gelöst in Dichlormethan, wird zu einer Lösung der Verbindung aus Beispiel 12a) in der fünffachen Menge absolutem Pyridin gegeben. Die Mischung röhrt über Nacht bei Raumtemperatur, dann noch 30 min bei 40 °C. Anschließend wird das Pyridin mit Toluol codestilliert. Die Produkte werden säulenchromatographisch gereinigt (Dichlormethan).

55 Ausbeute: 75 %

Analog Beispiel 13 wurden die Verbindungen der Beispiele 14 bis 19 hergestellt. Die Ausbeuten betragen durchweg mehr als 70 %.

Die Phasenumwandlungstemperaturen der Beispiele 14 bis 19 sind in der Tabelle angegeben.

EP 0 630 892 A1

	Produkte	Umwandlungstemperaturen
5	Beispiel 14 C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -Py-Ph-COO-THP-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	K 70,9 S <sub>A</sub> 67,8 Ch 85,1 I
10	Beispiel 15 C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O-Ph-Ph-COO-THP-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	K 123,7 S <sub>X</sub> 151,1 I
15	Beispiel 16 C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -Py-Ph-COO-THP-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	K 75,8 S <sub>C</sub> 96,8 S <sub>A</sub> 97,9 Ch 177,8 I
20	Beispiel 17 C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O-Ph-COO-Ph-COO-THP-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	K 125,3 S <sub>A</sub> 151,7 I
25	Beispiel 18 C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O-Ph-Ph-COO-THP-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	K 99,8 S <sub>C</sub> 89,1 S <sub>A</sub> 134,6 Ch 136,1 I
30	Beispiel 19 C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -Py-Ph-COO-THP-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	K 73,2 S <sub>A</sub> 95,0 Ch 106,1 I

15

20

25

30

35

40

45

50

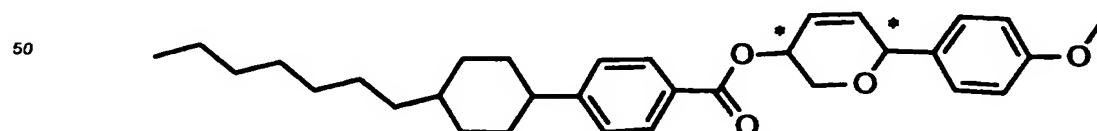
55

## Strukturen der Beispiele 13 bis 19

5 Beispiel 13	<chem>C12H25O-C6H5-C6H5-COO-C[C@H]1CCCCC1C3OCC3C3H7</chem>
10 Beispiel 14	<chem>C8H17-C6N-C6H5-C6H5-COO-C[C@H]1CCCCC1C3OCC3C3H7</chem>
15 Beispiel 15	<chem>C10H21O-C6H5-C6H5-COO-C[C@H]1CCCCC1C3OCC3C5H11</chem>
20 Beispiel 16	<chem>C8H17-C6N-C6H5-C6H5-COO-C[C@H]1CCCCC1C3OCC3C5H11</chem>
25 Beispiel 17	<chem>C10H21O-C6H5-COO-C6H5-COO-C[C@H]1CCCCC1C3OCC3C6H13</chem>
30 Beispiel 18	<chem>C10H21O-C6H5-C6H5-COO-C[C@H]1CCCCC1C3OCC3C6H13</chem>
35 Beispiel 19	<chem>C8H17-C6N-C6H5-C6H5-COO-C[C@H]1CCCCC1C3OCC3C6H13</chem>
40	

## Beispiel 20

45 Herstellung von (2S,5S)-5-[trans-4'-(4"-n-Heptylcyclohexyl)-phenyl]-carboxyl-2-(4'-methoxyphenyl)-2H-tetrahydropyran



55

a) Herstellung von (2S,5S)-5-Acetoxy-2-(4'-methoxyphenyl)-tetrahydropyran  
500 mg (2S,5S)-5-Acetoxy-2-(4'-methoxyphenyl)-2H-5,6-dihydropyran werden in 100 ml eines Gemis-

sches aus Ethanol/Ethylacetat (1/3) gelöst. Diese Lösung wird mit 5 mg Palladium auf Aktivkohle (10%) versetzt und unter Normaldruck einer Wasserstoffatmosphäre hydriert. Die Reaktionskontrolle erfolgt dünnenschichtchromatografisch (Laufmittel: Petrolether/Ethylacetat = 9/1). Nach 12 Stunden ist die Reaktion beendet. Vom Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

5 Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatografisch (Laufmittel: Petrolether/Ethylacetat = 9/1). Ausbeute: 455 mg (91% d. Theorie)

$[\alpha]^{20}_D = -64.2^\circ$  (c = 1, Chloroform)

Schmelzpunkt: 62.2 °C

b) Herstellung von (2S,5S)-5-Hydroxy-2-(4'-methoxyphenyl)-tetrahydropyran

10 400 mg (2S,5S)-5-Acetoxy-2-(4'-methoxyphenyl)-tetrahydropyran werden in 50 ml absolutem Methanol gelöst, bis zur basischen Reaktion mit 0.1 N methanolischer Natriummethanolat-Lösung tropfenweise versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit einem Ionenaustauscher in der H<sup>+</sup>-Form neutralisiert und vom Ionenaustauscher abfiltriert. Nach dem Einengen wird säulenchromatografisch (Laufmittel: Chloroform/Methanol = 9/1) gereinigt.

15 c) Herstellung von (2S,5S)-5-[trans-4'-(4"-n-Heptylcyclohexyl)-phenyl]-carboxyl-2-(4'-methoxyphenyl)-2H tetrahydropyran

20 29 mg trans-4'-(4"-n-Heptylcyclohexyl)-phenylcarbonsäure werden in der fünffachen Gewichtsmenge Thionylchlorid gelöst und mit einem Tropfen Dimethylformamid versetzt. Dann röhrt man bei Raumtemperatur bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wird noch für 10 min auf 40 °C erwärmt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Das Säurechlorid wird mehrere Stunden unter Ölumpenvakuum getrocknet.

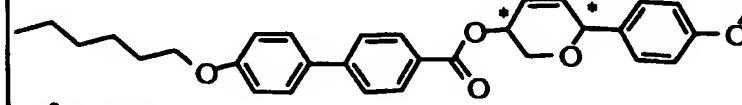
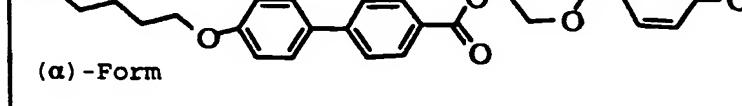
25 20 mg (2S,5S)-5-Hydroxy-2-(4'-methoxyphenyl)-tetrahydropyran und 12 mg Dimethylaminopyridin werden in der fünffachen Gewichtsmenge absolutem Pyridin gelöst und dann zu einer Lösung von 30 mg des Säurechlorides in absolutem Dichlormethan gegeben. Die Mischung röhrt über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend eine halbe Stunde bei 40 °C. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand dreimal in Toluol aufgenommen und wieder zur Trockne eingedampft. Die Reinigung des so erhaltenen Produktes erfolgt säulenchromatografisch mit Dichlormethan als Laufmittel.

Ausbeute: 14.6 g (31% d. Theorie)

$[\alpha]^{20}_D = 32.4$  (c = 1, Chloroform)

30 Phasenverhalten: K 100.1 Ch 221.0 I

Analog Beispiel 20 wurden die Verbindungen der Beispiele 21 bis 30 hergestellt:

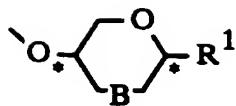
35	Bei- spiel	Struktur	Phasen- verhalten
40	21  ( $\beta$ ) -Form		K 128 CH 231 BP 231.2 I
45	22  ( $\alpha$ ) -Form		K 106.3 I

Beispiel	Struktur	Phasenverhalten
23	( $\beta$ )-Form 	K 142 S <sub>B</sub> 128 S <sub>A</sub> 189 Ch 210 I
24	( $\beta$ )-Form 	K 109 S <sub>B</sub> 107 S <sub>A</sub> 160 I
25	( $\beta$ )-Form 	K 105 S <sub>E</sub> 89 S <sub>B</sub> 104 S <sub>A</sub> 166 Ch 174 I
26	( $\alpha$ )-Form 	K << 0 S <sub>B</sub> 48 I
27	( $\alpha$ )-Form 	K 69.8 I
28	( $\beta$ )-Form 	K 120 S <sub>C</sub> 135.5 S <sub>A</sub> 187 Ch 199 I
29	( $\beta$ )-Form 	K 80.1 S <sub>C</sub> 100 Ch 122 I
30	( $\alpha$ )-Form 	K 44.1 I

## Patentansprüche

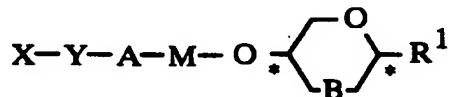
55

1. Verbindungen, enthaltend chirale Reste der allgemeinen Formel I



I,

in der B eine Einfach- oder Doppelbindung und R¹ gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls durch O, S, NH, N(CH<sub>3</sub>), COO oder OCO unterbrochenes C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl substituiertes Phenyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Cyan sind.

10  
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel II

II,

20 in der  
 B eine Einfach- oder Doppelbindung,  
 X eine polymerisierbare Gruppe oder Wasserstoff oder Hydroxy,  
 Y eine direkte Bindung oder O, OCO, COO oder S,  
 A ein Spacer und  
 25 M eine mesogene Gruppe sind und  
 R¹ die angegebene Bedeutung hat.

30 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 mit B als Einfachbindung.  
 4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 mit B als Doppelbindung.  
 5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 2 mit einer polymerisierbaren Gruppe X zur Herstellung polymerer chiraler Verbindungen.  
 35 6. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 2 mit X=OH oder X=Vinyl zur Herstellung von chiralen Oligomesogenen.  
 7. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Dotierstoff in flüssigkristallinen Medien.  
 40 8. Verwendung von flüssigkristallinen Medien enthaltend Verbindungen gemäß Anspruch 1 in der Displaytechnologie, in optischen, elektronischen sowie opto-elektronischen Speichermedien, der elektronischen Datenverarbeitung und Vervielfältigung oder der Elektrophotografie sowie in Licht reflektierenden Schichten.

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 7420

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 92 (C-483) 25. März 1988 & JP-A-62 226 974 (MITSUI PETROCHEM IND) 5. Oktober 1987 * Zusammenfassung * ---	1,3	C07D309/10 C09K19/34 C09K19/58
P,Y	WO-A-93 13093 (HOECHST) * Seite 5, Zeile 3 - Seite 7, Zeile 7 * * Anspruch 1 * ---	1-3,7,8	
Y	EP-A-0 405 983 (MITSUBISHI RAYON) * Seite 3, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 13 * ---	1-3,7,8	
P,Y	EP-A-0 548 947 (KASHIMA OIL) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 50 * * Ansprüche 1-6,10 * -----	1-3,7,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.5)
			C09K
<b>EPO FORM 1501/82 (PMD/CIO)</b>			
Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche	Preistr.	
DEN HAAG	29. August 1994	Boulon, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

BEST AVAILABLE COPY